

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-202175

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月12日

C 09 J

3/14

7102-4J

3/16

7102-4J

7/02

1 0 1

6770-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 感圧性接着剤組成物及び感圧性接着テープもしくはシート

⑯ 特 願 昭59-60284

⑰ 出 願 昭59(1984)3月27日

⑱ 発 明 者 井 上 健 大阪府三島郡本町百山2番2号

⑲ 発 明 者 深 谷 和 弘 京都府乙訓郡大山崎町門明寺鳥居前8番地の5

⑳ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発 明 の 名 称

感圧性接着剤組成物及び感圧性接着テープもしくはシート

特 許 請 求 の 範 囲

1. (A) アルキル(メタ)アクリレートを主体とし、
反応性官能基(X)を有する重合性モノマー
との共重合体、

(B) アルキル(メタ)アクリレートを主体とし、
反応性官能基(X)及び該官能基(X)と反
応しうる他の官能基を有さない重合体もしくは
共重合体、及び

(C) 反応性官能基(X)と反応しうる官能基(Y)
を少なくとも2個有する多官能性化合物
よりなることを特徴とする感圧性接着剤組成物。

2. 反応性官能基(X)が、カルボキシル基、ヒ
ドロキシル基、エポキシ基、酸無水物基及びア
ミド基よりなる群から選ばれた官能基である特
許請求の範囲第1項記載の感圧性接着剤組成物。

3. 共重合体(A)中、アルキル(メタ)アクリレ
ートの含有量が70~99.9モル%であり、重合
性モノマーの含有量が0.1~20モル%である
特許請求の範囲第1項又は第2項記載の感圧性
接着剤組成物。

4. 共重合体(A)と重合体もしくは共重合体(B)の混
合比率が1:4~4:1である特許請求の範囲
第1項、第2項又は第3項記載の感圧性接着剤
組成物。

5. 多官能性化合物(C)が、イソシアネート化合物、
アミン系化合物及びアルカリ金属よりなる群か
ら選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項
から第4項のいずれかに記載の感圧性接着剤組
成物。

6. (A) アルキル(メタ)アクリレートを主体とし、
反応性官能基(X)を有する重合性モノマーとの
共重合体、

(B) アルキル(メタ)アクリレートを主体とし、
反応性官能基(X)及び該官能基(X)と反応しうる
他の官能基を有さない重合体もしくは共重合

体、及び

- (C) 反応性官能基(X)と反応しうる官能基(Y)を少なくとも2個有する多官能性化合物よりなり、多官能性化合物(C)によって共重合体(A)が架橋されている感圧性接着剤層が、基材の少なくとも一面に積層されていることを特徴とする感圧性接着テープもしくはシート。
7. 反応性官能基(X)が、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、酸無水物基及びアミド基よりなる群から選ばれた官能基である特許請求の範囲第6項記載の感圧性接着テープもしくはシート。
8. 共重合体(A)中、アルキル(メタ)アクリレート含有量が70～99.9モル%であり、重合性モノマーの含有量が0.1～20モル%である特許請求の範囲第6項又は第7項記載の感圧性接着テープもしくはシート。
9. 共重合体(A)と重合体もしくは共重合体(B)の配合比率が1:4～4:1である特許請求の範囲第6項、第7項又は第8項記載の感圧性接着テ

クリル系感圧性接着剤が、包装用、文具用、医療用及びその他工業用途に広く用いられている。このうち、ゴム系感圧性接着剤は比較的多くの被着体に接着可能であるという便宜さをもつ反面、主成分のゴムのジェン部分の二重結合のために耐久性(耐候性、耐熱性)に乏しく、永久又は半永久接着分野には用いられないという欠点を有する。

一方、アクリル系感圧性接着剤はその優れた耐候性の特徴を生かして近年益々多くの用途に用いられている。しかしながらアクリル系感圧性接着剤の場合、従来の重合技術、塗布技術上の問題から、その重量平均分子量が限定され、 10^5 以下にする必要があった。かくしてアクリル系感圧性接着剤はその粘着性、接着力に優れたものを得ることは可能であるが、保持力即ち凝集力は非常に乏しいものしか得られなかった。

この凝集力の欠如を補う手段として、架橋構造を有する組成物が検討され、各種架橋系のアクリル系感圧性接着剤について提案されている。

ープもしくはシート。

10. 多官能性化合物(C)が、イソシアネート化合物、アミン系化合物及びアルカリ金属よりなる群から選ばれた化合物である特許請求の範囲第6項から第9項のいずれかに記載の感圧性接着テープもしくはシート。
11. 感圧性接着剤の架橋度がゲル分率で15～60%である特許請求の範囲第6項から第10項のいずれかに記載の感圧性接着テープもしくはシート。

発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は感圧性接着剤^{組成物}及びそれを用いた感圧性接着テープもしくはシートに関する。

〔従来技術〕

従来、感圧性接着剤としては、天然ゴム、合成ゴムを主体とし粘着付与樹脂、軟化剤、充填剤等を混合してなる所謂ゴム系感圧性接着剤と、アクリル酸エステルを主単量体としてアクリル酸に代表される種性単量体を共重合せしめたア

たとえば特開昭56-95965号公報にはアルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの共重合体(A)、アルキル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸の共重合体(B)及び多官能性イソシアネート化合物よりなる感圧性接着剤組成物が記載されている。

しかしながらこの感圧性接着剤組成物は共重合体(A)及び(B)が共にイソシアネート化合物によって架橋されるので、凝集力が上昇し、粘着力及び粘弾性が低下する傾向があり、そのバランスが取りずらく、かつ経時によってゲル分率が上昇する欠点があった。

〔発明の目的〕

本発明の目的は上記欠点に鑑み、凝集力、粘着力及び粘弾性がすぐれ、バランスがとれていると共に、経時によってゲル化してしまうことのない感圧性接着剤組成物及び感圧性接着テープもしくはシートを提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明の要旨は

- (A) アルキル(メタ)アクリレートを主体とし、反応性官能基(X)を有する重合性モノマーとの共重合体、
- (B) アルキル(メタ)アクリレート β を主体とし、反応性官能基(X)及び該官能基(X)と反応しうる他の官能基を有さない重合体もしくは共重合体、及び
- (C) 反応性官能基(X)と反応しうる官能基(Y)を少なくとも2個する多官能性化合物よりなることを特徴とする感圧性接着剤組成物、及び
- (A) アルキル(メタ)アクリレートを主体とし、反応性官能基(X)を有する重合性モノマーとの共重合体、
- (B) アルキル(メタ)アクリレート β を主体とし、反応性官能基(X)及び該官能基(X)と反応しうる他の官能基を有さない重合体もしくは共重合体、及び
- (C) 反応性官能基(X)と反応しうる官能基(Y)を少

レートの群より選ばれた1種又は2種以上の単量体がより好適に使用される。

本発明で用いられる重合性モノマーは反応性官能基(X)を有するモノマーであって、該官能基(X)はカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミド基よりなる群から選ばれた官能基であるのが好ましく、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングライコールアクリレート、ポリエチレングライコールメタクリレート、ポリプロピレングライコールアクリレート、ポリプロピレングライコールメタクリレート、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド等があげられる。

本発明における共重合体(A)は上記アルキル(メタ)アクリレート β を主体とし、上記重合性モノマーとの共重合体であり、共重合体(A)中アル

キル(メタ)アクリレートは粘着性を付与する

ものなので含有量が70~99.9モル%であるのが好ましく、又上記重合性モノマーの含有量は少量になると架橋した際に充分な凝集力を発現できなくなり、逆に多量になると架橋密度が高くなって粘着性が低下するので0.1~20モル%であるのが好ましく、より好ましくは0.5~5モル%である。

又上記共重合体(A)は反応性官能基(X)及び官能基(X)と反応しうる他の官能基を有さない重合性モノマーが29.9モル%以下の範囲で共重合されていてもよく、該重合性モノマーとしては、たとえばベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート等の芳香族系アクリレート、スチレン、酢酸ビニルなどがあげられる。

本発明における重合体もしくは共重合体(B)はアルキル(メタ)アクリレート β を主体とし、反

応性官能基(X)及び該官能基(X)と反応しうる他の官能基を有さないものであって、アルキル(メタ)アクリレート β は粘着性を付与するものなので含有量が70~99.9モル%であるのが好ましく、又上記重合性モノマーの含有量は少量になると架橋した際に充分な凝集力を発現できなくなり、逆に多量になると架橋密度が高くなって粘着性が低下するので0.1~20モル%であるのが好ましく、より好ましくは0.5~5モル%である。

アクリレートの含有量が低下すると粘着性が低下するので、アルキル(メタ)アクリレートの含有量は70モル%以上であるのが好ましく、上記反応性官能基(X)及び官能基(X)と反応しうる他の官能基を有さない重合性モノマーが30モル%以下の範囲で共重合されてもよい。

上記共重合体(A)及び重合体もしくは共重合体(B)の重合方法は公知の任意の方法が採用されてよく、酢酸エチル、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等の有機溶媒中で有機過酸化物、アゾ系重合開始剤等を用いて溶液重合するのが好ましい。

本発明で用いられる多官能性化合物(C)とは反応性官能基(X)と反応しうる官能基(Y)を少なくとも2個有する化合物であって、官能基(Y)としてはたとえばイソシアネート基、アミノ基、金属イオン等があげられ、多官能性化合物としてはイソシアネート化合物、アミン系化合物及びアルカリ金属よりなる群から選ばれた化合物であるのが好ましく、たとえば、2,4トリレンジ

イソシアネート、メチレンビスフェニルイソシアネート、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパントリイソシアネート、ヘキサメチレンジアミン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛等があげられる。

本発明の感圧性接着剤組成物は上記共重合体(A)、重合体(B)及び多官能性化合物(C)よりなるものであり、共重合体(A)と重合体もしくは共重合体(B)の比率は、(A)の比率が大きくなると架橋可能な共重合体の比率が大になり、架橋率の制御が困難になり、保存安定性が低下し、逆に(B)の比率が大きくなると架橋しても充分な凝集力が得られなくなるので1:4~4:1であるのが好ましい。又多官能性化合物(C)の添加量は、多すぎると遊離の多官能性化合物(C)が存在することになり、粘着物性が低下し、少なくなると架橋密度が小さくなり、充分な凝集力が得られなくなるので、官能基(X)の全てを架橋する程度、即ち官能基(X)に対して略当量添加されるのが好ましい。

本発明の感圧性接着テープもしくはシートは基材の少なくとも一面に、上記感圧性接着剤組成物が架橋されてなる感圧性接着剤層が覆層されてなるものであって、上記基材は任意のものが使用でき、たとえばポリエステル、ポリカーボネート、セロハン、三酢酸セルロース、ポリエーテルケルホン、ポリメチルメタクリレート等のフィルムがあげられる。

又、感圧性接着剤層の架橋は感圧性接着剤組成物を基材に覆層し、溶媒等を揮散せしめると同時にに行なわれるが確実に架橋するために、加熱養生してもよい。

尚架橋は、架橋密度が小さくなると凝集力が不足し、接着力が低下し、クリーブ特性が悪化し、又逆に大きくなると硬くなってぬれ性が低下して接着力が低下するのでゲル分率が15~60%であるのが好ましい。

ここでいうゲル分率とは20℃の酢酸エチルに浸漬し、72時間抽出後の不溶部分の重量分率である。

又共重合体(A)の飽和ゲル分率を G_A とし、感圧性粘着剤層のゲル分率/共重合体(A)の配合比率を G_{AB} とすると、 G_{AB}/G_A の値が小さくなると共重合体(A)と重合体もしくは共重合体(B)を混合する効果が低下してくるので、 G_{AB}/G_A の値は0.6以上であるのが好ましく、より好ましくは0.7~1.0である。

尚飽和ゲル分率 G_A とは共重合体(A)に対し過剰の多官能性化合物を添加し、共重合体(A)の官能基(X)を反応させ架橋した際のゲル分率をいう。

又本発明の感圧性接着テープもしくはシートの製造方法は任意の方法が採用されてよく、たとえば溶液重合された感圧性接着剤組成物をテープ基材上にロールコーター、ナイフコーター等を用い固形分が数十 μ ~数百 μ となるように塗布し、熱風により溶剤を蒸発せしめれば感圧性接着テープとすることができる。

〔発明の効果〕

本発明の感圧性接着剤組成物及び感圧性接着テープもしくはシートの構成は上述の通りであ

るから、架橋後の接着剤は架橋されたゲル状の共重合体(A)と架橋されないゾル状の重合体もしくは共重合体(B)が共存しており、凝集力、粘着力及び粘弾性がすぐれかつバランスがとれているのであり、又架橋する際に完全に架橋させればよく、製造が容易であり、経時によってゲル化し物性が低下することがない。

〔実施例〕

次に本発明の実施例を説明する。

実施例 1～6、比較例

第1表に示した組成の配合物を、攪拌器、冷却器、温度計、窒素導入装置を備えた反応器に投入し、窒素気流により反応器内の酸素を追い出した後、反応器を60℃に加熱し、15時間窒素気流下で重合を行ない共重合体溶液を得た。尚、重合開始後3時間及び6時間に酢酸エチルをそれぞれ500g添加し、又10時間目に酢酸エチル1000gとアゾビスイソブチロニトリル3gを添加し、その後は酢酸エチルが還流するまで昇温した。

又得られた共重合体溶液に酢酸エチルを添加し、固形分が15%の接着剤A及びBを得た。

第 1 表

配 合	A	B
ブチルアクリレート	890	900
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10	—
ベンジルメタクリレート	100	100
アゾビスイソブチロニトリル	0.3	0.3
酢酸エチル	1000	1000

次に接着剤AとBを第2表に示す比率で固形分が100gになるようにとり、両者を均一に混合し、これに架橋剤として第2表に示した所定量のトリメチロールプロパントリイソシアネートを添加して感圧性接着剤組成物溶液を得た。

次に上記感圧性接着剤組成物溶液を、シリコン離型処理を施した厚さ25μmのポリエステルフィルムの片面に糊厚が30μmとなるように塗布し、80℃で20分間乾燥し、架橋した後、厚さ80μmの三酢酸セルロースフィルムに転写

して感圧性接着テープを得た。

得られた接着テープのはくり力及びボールタックを測定して結果を第2表に示した。又接着テープの接着剤層のゲル分率及び G_{AB}/G_A の値を測定して第2表に示した。

尚、測定方法は次の通りである。

- (1) はくり力は、ガラス板に幅15mmの接着テープを貼着し、2kgのロールを5往復して押圧し、15分放置後、180度の角度で300mm/分の速度で剝離したときの強度を示すものであり、粘着力と凝集力を表わす。

単位はg/15mm。

- (2) ボールタックは、J・Dow法によるものであり、粘着力を表わす。単位は1/32インチ。
- (3) 飽和ゲル分率は接着剤Aに、接着剤Aの固形分に対しトリメチロールプロパントリイソシアネート2重量%及びジブチルチンジラウレート0.05重量%添加し、50℃で5日間養生した後測定した。85%であった。

第 2 表

	実 施 例						比較例
	1	2	3	4	5	6	
A / B	15/85	25/75	50/50	75/25	85/15	50/50	100/0
トリメチロールプロパントリイソシアネート(g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.15	0.3
接着剤層のゲル分率(%)	12	19	37	55	65	22	67
G_{AB}/G_A	0.94	0.89	0.87	0.86	0.90	0.52	0.79
はくり力(g)	620	1400	2200	2000	800	1000	500
ボールタック	10	10	10	10	9	10	9

PAT-NO: JP360202175A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60202175 A
TITLE: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE
COMPOSITION AND ADHESIVE
TAPE OR SHEET THEREOF
PUBN-DATE: October 12, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
INOUE, TAKESHI	
FUKAYA, KAZUHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEKISUI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP59060284
APPL-DATE: March 27, 1984

INT-CL (IPC): C09J003/14 , C09J003/16 ,
C09J007/02

US-CL-CURRENT: 525/123 , 525/125

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled compsn. which has well-balanced properties between cohesive force, tack and viscoelasticity and does not cause gelling with time, consisting of two kinds of

copolymers mainly composed of an alkyl (meth)acrylate and a polyfunctional compd.

CONSTITUTION: 1~4pts.wt. copolymer (A) composed of 70~99.9mol% of an alkyl (meth)acrylate (a) (e.g. butyl acrylate) and 0.1~20mol% of a polymerizable monomer (b) contg. a reactive functional group (X) (e.g. 2-hydroxyethyl methacrylate), 4~1pts.wt. (co)polymer (B) composed of at least 70mol% of component (a) and not more than 30mol% of a polymerizable monomer (c) contg. neither the group X nor other functional group reactive with the group X, and a polyfunctional compd. (C) contg. two or less functional groups (Y) reactive with the group X (e.g. 2,4-tolylene diisocyanate) in an equal quantity to that of the group X, are mixed together to obtain the title compsn. The compsn. is laminated on at least one side of a substrate to obtain the titled tape or sheet.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio